



1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002105489 A**(43) Date of publication of application: **10.04.2002**(51) Int. Cl. **C11D 3/06**

C11D 1/722, C11D 1/75, C11D 1/94, C11D 3/20, C11D 10/02,
 C23G 1/02, C23G 1/10
 // C12C 13/00

(21) Application number: **2000302344**(22) Date of filing: **02.10.2000**(71) Applicant: **DAISAN KOGYO KK**

(72) Inventor: **AKIMOTO RYUJI**
NAKAJIMA KEIKO
SAITO HIROSHI

(54) **ACIDIC DETERGENT FOR HARD SURFACE**

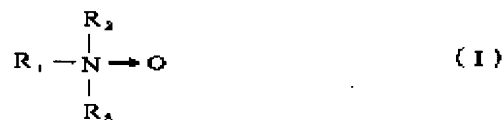
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop an acidic detergent for cleaning hard surfaces, particularly beer brewery facilities.

SOLUTION: The acidic detergent for hard surfaces comprises (a) phosphoric acid, (b) an ampholytic surface active agent to be represented by the formula (wherein R1 is an 8-18C alkyl group or an alkenyl group; R2 and R3 may be the same or different and are each a 1-4C alkyl group or an alkyl group substituted with a hydroxyl group), (c) a nonionic sur-

face active agent to be represented by the formula: $R_1O(C_2H_4O)_m(C_4H_8)_nR_2$ (wherein R1 is an 8-18C alkyl group or an alkenyl group; R2 is a 1-4C alkyl group or an alkenyl group; m is a number of 3-15; and n is a number of 1-6) as the effective components.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105489

(P2002-105489A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
C 1 1 D	3/06	C 1 1 D	3/06	4 H 0 0 3
	1/722		1/722	4 K 0 5 3
	1/75		1/75	
	1/94		1/94	
	3/20		3/20	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-302344 (P2000-302344)	(71) 出願人	000205683 大三工業株式会社 東京都品川区東五反田 5 丁目10番18号
(22) 出願日	平成12年10月 2 日 (2000.10.2)	(72) 発明者	秋本 竜二 神奈川県川崎市中原区宮内 2 丁目26番33号 大三工業株式会社研究所内
		(72) 発明者	中嶋 啓子 神奈川県川崎市中原区宮内 2 丁目26番33号 大三工業株式会社研究所内
		(74) 代理人	100098844 弁理士 川上 宜男

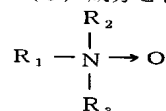
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬表面用酸性洗浄剤

(57) 【要約】

【課題】 硬表面、特にビール醸造設備洗浄用の酸性洗浄剤の開発。

【解決手段】 下記 (a) ~ (c) 成分を有効成分とし *



* て含有することを特徴とする硬表面用酸性洗浄剤。

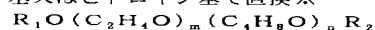
(a) リン酸

(b) 下記式 (I) で表される両性界面活性剤

【化 1】

(I)

(式中、R₁ は炭素数 8 ~ 18 のアルキル基又はアルケニル基を表し、R₂ 及び R₃ は同一又は異なってもよく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はヒドロキシ基で置換※



※ されたアルキル基を表す)

(c) 下記式 (II) で表される非イオン界面活性剤

【化 2】

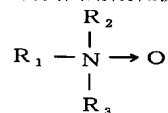
(II)

(式中、R₁ は炭素数 8 ~ 18 のアルキル基又はアルケニル基を表し、R₂ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はア

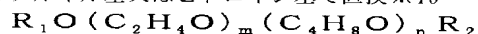
ルケニル基を表し、m は 3 ~ 15 の数を表し、n は 1 ~ 6 の数を表す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(a)～(c)成分を有効成分として含有することを特徴とする硬表面用酸性洗浄剤。



(式中、R₁は炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、R₂及びR₃は同一又は異なってもよく、炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシ基で置換※10



(式中、R₁は炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、R₂は炭素数1～4のアルキル基又はアルケニル基を表し、mは3～15の数を表し、nは1～6の数を表す)

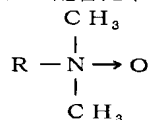
【請求項2】 上記(a)～(c)成分の配合量が

(a) リン酸 : 0.5～5重量%

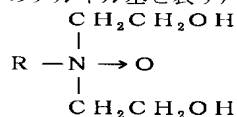
(b) 両性界面活性剤 : 0.01～0.2重量%

(c) 非イオン界面活性剤 : 0.01～0.2重量%
であり、かつ、(b)と(c)の配合比率(b) :

★20



(式中、Rは炭素数8～18のアルキル基を表す)



(式中、Rは炭素数8～18のアルキル基を表す)

【請求項4】 上記(a)成分～(c)成分からなる有効成分と、さらに乳酸、クエン酸又はコハク酸から選択された少なくとも1種の有機酸(d)成分を含有することを特徴とする硬表面用酸性洗浄剤。

【請求項5】 上記有機酸(d)成分の配合量が0.2～2重量%である請求項4記載の硬表面用酸性洗浄剤。

【請求項6】 上記(a)成分～(c)成分を有効成分として含有することを特徴とするビール醸造設備用酸性洗浄剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、微生物分解性が高く、洗浄性に優れた硬表面用酸性洗浄剤、詳しくは、リン酸を主成分とし、両性界面活性剤及び特定の非イオン界面活性剤を有効成分とする硬表面、特にビール醸造設備の洗浄用として優れた特性を有する新規な酸性洗浄剤に関する。

【0002】

【背景技術】ビール醸造設備の洗浄は、通常醸造設備の近傍に設置された洗浄剤タンクから洗浄液を醗酵タン

* (a) リン酸

(b) 下記式(I)で表される両性界面活性剤

【化1】

(I)

※されたアルキル基を表す)

(c) 下記式(II)で表される非イオン界面活性剤

【化2】

(II)

★(c)が0.5～2:1の範囲からなる組成のものである請求項1記載の硬表面用酸性洗浄剤。

【請求項3】 上記(b)両性界面活性剤が下記式(III)で表されるアルキルジメチルアミノオキシド及び/又は下記式(IV)で表されるアルキルジヒドロキシエチルアミノオキシドである請求項1又は請求項2記載の硬表面用酸性洗浄剤。

【化3】

(III)

【化4】

(IV)

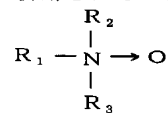
30 ク、貯酒タンク、充填タンク等に順次送り、各タンク上部に設置されたノズルからスプレーする循環洗浄方法によって行われており、この洗浄方法を定置洗浄法(Cleaning In Place、以下、CIP洗浄法と略記する)と呼んでいる。CIP洗浄法には、苛性アルカリとキレート剤、例えばエチレンジアミン四酢酸(EDTA)との混合物を主成分とするアルカリ洗浄剤が広く使用されており、このアルカリ洗浄によってビール醸造設備内の主たる汚れの成分である修酸カルシウム及び蛋白を除去した後、中和、殺菌、水洗等を行って洗浄を終了する。

40 【0003】しかしながら、ビール製造後の各醸造設備の内部には多量の炭酸ガスが存在するため、苛性ソーダを主成分とするアルカリ洗浄剤を用いて洗浄を行うと、苛性ソーダに炭酸ガスが吸収されて炭酸ソーダを生成し、結果洗浄液中のアルカリ濃度が減少して、洗浄性能を著しく低下せしめることになる。この洗浄性能の低下を避けるためアルカリ洗浄剤のさらなる追加使用は、キレート剤であるEDTAの使用量(濃度)が増加することになって、排水中のCODが高くなる等の環境面への影響の原因となる。加えて、アルカリ洗浄液に炭酸ガスが吸収されるということは設備内部が陰圧となり、貯酒

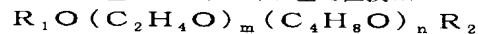
タンク等の破損という大きな事故を引き起こす原因ともなりかねない。その為、アルカリ洗浄剤を用いてCIP洗浄を行う際には、事前に、醸造設備内に存在する炭酸ガスの排出を行っているが、その排出に長時間を要するうえ、完全に排出することは困難であり、また、炭酸ガスの排出は環境保全上も好ましくない。

【0004】アルカリ洗浄による上記問題を回避するには、酸性洗浄剤の使用が考えられるが、酸性洗浄剤は、アルカリ洗浄剤に比べると、ビール醸造時に生成する蛋白等の有機質汚れに対しては洗浄力が劣り、その洗浄性能が実用に供し得るレベルに達していないため、ビール醸造設備の洗浄にはほとんど用いられていない。したがって、当業界においては、蛋白質等の有機質汚れに対して洗浄性に優れた酸性洗浄剤の開発が望まれている。

【0005】本発明者らは、上記期待に答えるべく洗浄力の高い酸性洗浄剤の開発を進めた結果、先にリン酸を主成分とする洗浄液に、有機酸と界面活性剤とを配合せしめることによって、アルカリ洗浄剤に代わり得る酸性洗浄剤の開発に成功し、特許として出願した（特願2000-14539号）。かかる酸性洗浄剤は、修酸カルシウムや蛋白等に対する高い洗浄力を有しており、また、有機酸及び界面活性剤が併用されているため、富栄*

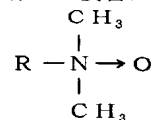


（式中、 R_1 は炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、 R_2 及び R_3 は同一又は異なってもよく、炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシ基で置換※

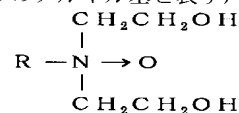


（式中、 R_1 は炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基又はアルケニル基を表し、 m は3～15の数を表し、 n は1～6の数を表す）

【0008】また、本発明の第2の要旨は、上記（b）★



（式中、 R は炭素数8～18のアルキル基を表す）



（式中、 R は炭素数8～18のアルキル基を表す）

【0009】さらに、本発明の第3の要旨は、上記

（a）成分～（c）成分からなる有効成分と、さらに乳酸、クエン酸又はコハク酸から選択された少なくとも1種の有機酸（d）成分を含有せしめた硬表面用酸性洗浄剤にある。以下、本発明を詳細に説明する。

*養化の原因となるリン酸の使用量が削減され、かつ使用している有機酸及び界面活性剤は微生物分解性が高いので環境に与える影響も少なく、特にビール醸造設備用の洗浄剤として実用的価値の高いものである。

【0006】

【発明の開示】本発明者らは、さらに酸性洗浄剤について品質の改良研究を進め、新たにアミノキシドからなる両性界面活性剤及びオキシエチレン基とオキシブチレン基からなるポリマーを有することを特徴とする非イオン界面活性剤を含有せしめたリン酸酸性洗浄剤が、先に開発した酸性洗浄剤に優るとも劣らない洗浄性を有しているだけでなく、発泡性が低く、且つ、すすぎ性に優れ、さらに濃厚溶液が長期にわたって安定であることを見出した。本発明はかかる知見に基づいてなされたものである。

【0007】すなわち、本発明の第1の要旨は、下記

（a）成分～（c）成分を有効成分として含有する硬表面用酸性洗浄剤にある。

（a）リン酸

（b）下記式（I）で表される両性界面活性剤

【化1】

（I）

※されたアルキル基を表す）

（c）下記式（II）で表される非イオン界面活性剤

【化2】

（II）

★アミノキシドが下記式（III）で表されるアルキルジメチルアミノキシド及び／又は下記式（IV）で表されるアルキルジヒドロキシエチルアミノキシドである硬表面用酸性洗浄剤にある。

【化3】

（III）

【化4】

（IV）

【0010】本発明にかかる硬表面用酸性洗浄剤における（a）成分のリン酸は、当該洗浄剤の主成分となるものであり、洗浄能を奏する必須成分である。他の無機酸である塩酸及び硫酸はいずれもステンレス材質への侵食の問題があり使用できない。また、硝酸はステンレス材質への侵食はないものの、蛋白に対する洗浄性能がリン

酸に比べて劣っているため不適である。他方、有機酸は、修酸カルシウム及び蛋白除去性が低く特にビール醸造設備用の酸性洗浄剤の主成分とはなり得ない。

【0011】(b)成分は、前記式(I)で表される両性界面活性剤が使用可能であるが、その中でも、好ましいものとして、前記式(III)で表されるアルキルジメチルアミノオキシド、あるいは前記式(IV)で表されるアルキルジヒドロキシエチルアミノオキシドが挙げられる。特に好ましいアミノオキシドは、炭素数10~14のアルキルジメチルあるいは、アルキルジヒドロキシエチルアミノオキシドである。これに相当するものとして、例えばゲナミノックスK12(クラリアントジャパン(株)製)及びユニセーフA-L E(日本油脂(株)製)などが市販されている。

【0012】また(c)成分は、前記式(II)で表される特定の非イオン界面活性剤であり、この中でも、式中のR₁が炭素数9~11のアルキル基、R₂がメチル基、mが7~9及びnが1~3のオキシエチレン基とオキシブチレン基からなるポリマーのジアルキルエーテルが好ましく、これに相当するものとしてプラファックLF131(BASFジャパン(株)製)が市販されている。これらの非イオン界面活性剤及び上記(b)成分の両性界面活性剤は、リン酸系中で併用することにより、洗浄性の向上をもたらし、かつ、低泡性及びすすぎ性にも優れる。さらに(b)及び(c)成分は、いずれも濃厚溶液状態で長期に安定で外観及び臭気に変化することなく、かつ、微生物分解性の高い物質である。

【0013】本発明の硬表面用洗浄剤の各成分の配合割合は、(a)リン酸が0.5~5重量%、好ましくは1~4重量%であり、また(b)両性界面活性剤が0.0~30

$$\text{洗浄効率(\%)} = \frac{\text{洗浄後の汚れ板の光沢度} - \text{洗浄前の汚れ板の光沢度}}{\text{清浄なテストピースの光沢度} - \text{洗浄前の汚れ板の光沢度}} \times 100$$

【0016】2. 低泡性

カルシウムイオン40ppmを混入した被試験洗浄剤40mlを100ml比色管に取り、上下に10回往復振とうした後、静置3分後の泡量(ml)を測定した。試験温度は30℃とした。

【0017】3. すすぎ性

カルシウムイオン40ppmを混入した被試験洗浄剤50mlを200ml比色管に取り、上下に10回往復振とうし発泡させ、静置した。30秒後、下層液を抜き出し、すすぎ水を加えて振とうする操作を繰返し行い、泡

*1~0.20重量%、好ましくは0.02~0.10重量%であり、そして(c)非イオン界面活性剤が0.01~0.20重量%、好ましくは0.02~0.10重量%である。さらに加えて、(b)及び(c)の比率が0.5~2.0:1、好ましくは、0.7~1.5:1からなるものが好ましい使用態様である。

【0014】本発明の硬表面用酸性洗浄剤には、所望により、洗浄剤の添加剤として一般に使用されている分散剤、抑泡剤あるいは殺菌剤等を加えることは可能である。以上、(a)成分、(b)成分及び(c)成分を有効成分とする本発明の硬表面用酸性洗浄剤は、これら3成分の相乗効果によって高い洗浄性能が得られ、かつ、低泡性及びすすぎ性にも優れるため、その結果として富栄養化の原因となる(a)成分のリン酸の使用量を低減でき、さらに、作業性の向上による時間の短縮及び使用水の低減が期待できる。次に、実施例及び比較例を掲げ、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0015】

【実施例】1. 洗浄性

ビール醸造設備の内表面に付着している代表的な汚れ成分である酵母及び修酸カルシウムをそれぞれステンレス製のテストピースに付着させ、これをカルシウムイオン40ppmを混入した被試験洗浄剤で、スプレー・循環洗浄した。洗浄後テストピースを蒸留水ですすぎ、乾燥させた後、表面の光沢度を測定し、下記式により洗浄効率を求めた。なお、洗浄条件は、温度30℃、スプレー液量1.0L/分、洗浄時間2分とした。

【数1】

が消失するまでのすすぎ回数によって評価した。

【0018】4. 濃厚溶液の安定性

被試験洗浄剤処方の酸濃度が60%となる濃縮溶液を作成し、40℃にて30日間放置した後の外観及び臭気の変化を下記4段階の基準で評価した。

◎変化なし ○極微かに変化 △変化 ×著しく変化

各実施例及び各比較例について行った上記各試験の結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

成分(%) / 効果	実施例							比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
酸性分													
リン酸	1	2	2	2	2	4	1.5			2	2	2	1.5
硝酸								2					
L-乳酸							0.5		2				0.5
〔式(I) / 式(II)〕													
ユニセーフ A-LE 注1	0.10	0.05		0.035	0.075	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		
ゲナミノックス K12 注2			0.05										
ブルファック® LF131 注3	0.10	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05	0.05			0.05	
アデカール SO135 注4												0.05	0.05
アデカノール PA756 注5											0.05		
洗浄性(%)													
酵母汚れ	63	72	70	68	75	80	78	21	43	56	54	64	65
修酸カルシウム汚れ	58	66	64	62	70	78	76	60	42	55	49	57	55
低泡性(ml)	12	8	6	5	11	7	10	8	11	60	25	19	48
すすぎ性(回)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	5
濃厚溶液の安定性													
外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	△	△	△
臭気	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	×	×	×

注1：式3 ($R=C_{12}H_{25}$) (日本油脂(株)製)

注2：式4 ($R=C_{12}H_{25}$) (クラリアントジャパン(株)製)

注3：式2 (BASFジャパン(株)製)

注4：Sec-アルコールのポリエチレンオキシド($n=9$)付加体 (旭電化工業(株)製)

注5：Sec-アルコールのポリエチレンオキシド($n=3$)付加体 (旭電化工業(株)製)

【0020】実施例1～7の結果から明らかなように、本発明にかかる(a)成分、(b)成分及び(c)成分が併用された酸性洗浄剤は、洗浄性、低泡性、すすぎ性及び濃厚溶液の安定性のすべてにおいて優れた結果が得られた。また、有機酸であるL-乳酸を併用した実施例7は、酸としてリン酸のみを用いた実施例2よりも洗浄性に優れていた。他方、比較例1～6の結果から、硝酸及び乳酸は酵母汚れあるいは酵母と修酸カルシウム汚れの双方の洗浄性に劣り、また、リン酸及びリン酸とL-乳酸の併用系に微生物分解性を有する界面活性剤を一種あるいは本発明内容から外れた界面活性剤の組み合わせを加えてもすべてにおいて優れた結果は得られない。

【0021】

【発明の効果】以上詳細な説明から明らかなように、本

発明にかかる硬表面用酸性洗浄剤は、リン酸、両性界面活性剤及び特定の非イオン界面活性剤の併用により、洗浄性に優れ、かつ低泡性、すすぎ性及び濃厚溶液の安定性がよく、したがって、特にCIP洗浄に用いられているアルカリ洗浄剤に代わる洗浄剤として期待される。加えて、先に開発した酸性洗浄剤と同様以下の特性を備えている。

- 30 ①有機酸及び界面活性剤の併用により洗浄性が高められる結果、富栄養化の要因となるリン酸の使用量を削減することができる。
- ②微生物分解性の高い有機酸及び界面活性剤を使用しているため、自然環境に与える影響が少ない。
- ③濃縮型の液剤に調製することができるので輸送経費が大幅に削減される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 1 1 D 10/02

C 1 1 D 10/02

C 2 3 G 1/02

C 2 3 G 1/02

1/10

1/10

// C 1 2 C 13/00

C 1 2 C 13/00

(72) 発明者 斎藤 浩

神奈川県川崎市中原区宮内2丁目26番33号

大三工業株式会社研究所内

F ターム (参考) 4H003 AC08 AC15 AC16 AC23 AC24
BA13 DA05 DA12 EA03 EA04
EB07 EB08 ED02 FA03 FA19
FA23 FA28
4K053 PA03 PA11 QA07 RA07 RA18
RA31 RA64 RA66 SA04